

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EJKU

49069

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D	30 JUN 1999
WIPO	PCT

Bescheinigung

EP 99 / 3191

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid"

am 26. Mai 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 07 D und B 01 J der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 2. Februar 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 198 23 262.4

Holß

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch
5 katalytische Gasphasenoxidation von Xylol und/oder Naphthalin mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Festbett, bei erhöhter Temperatur und mittels mindestens drei in Schichten übereinander angeordneter Schalenkatalysatoren, auf deren Kern aus Trägermaterial eine Schicht aus
10 katalytisch aktiven Metalloxiden schalenförmig aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoraktivität von Schicht zu Schicht von der Gaseintrittsseite zur Gasaustrittsseite ansteigt, wobei die Aktivität der Katalysatoren der einzelnen Schichten so eingestellt wird, daß der am geringsten aktive Katalysator eine geringere
15 Aktivmassenmenge und gegebenenfalls zusätzlich mehr Alkalimetall, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kalium, Rubidium und Cäsium, als Dotierung als der Katalysator der nächsten Schicht aufweist und der darauf folgende noch aktivere Katalysator die gleiche Aktivmassenmenge und noch weniger Alkalimetall als Dotierung oder eine größere Aktivmassenmenge und gegebenenfalls weniger Alkalimetall als Dotierung als der Katalysator der zweiten Schicht aufweist, mit der Maßgabe, daß
20
25 a) der am geringsten aktive Katalysator auf nicht porösem Trägermaterial 5 bis 9 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 3 bis 8 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 3,5 Gew.-% Sb_2O_3 , 0 bis 0,3 Gew.-% P, 0,1 bis 0,5 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als
30 Rest TiO_2 in Anatasform mit einer BET-Oberfläche von 18 bis 22 m^2/g ,
b) der nächst aktivere Katalysator bei sonst gleicher
35 Zusammensetzung wie Katalysator (a) einen um 1 bis 5 Gew.-% (absolut) höheren Aktivmassengehalt hat und der Alkaligehalt um 0 bis 0,25 Gew.-% (absolut) geringer ist und
40 c) der aktivste Katalysator bei sonst gleicher Zusammensetzung wie (a) einen um 1 bis 5 Gew.-% (absolut) höheren Aktivmassengehalt als für (a) hat und der Alkaligehalt um 0,15 bis 0,4 Gew.-% (absolut) geringer als für (a) ist.

1005 99

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Cäsium als Alkalimetallzusatz in Mengen von 0,25 bis 0,5 Gew.-% in dem am geringsten aktiven Katalysator verwendet.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivität der einzelnen Katalysatoren so eingestellt wird, daß der am aktivsten Katalysator die gleiche oder eine größere Aktivmassenmenge und weniger Alkalimetall als Dotierstoff als der Katalysator der zweiten Schicht enthält.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivität der einzelnen Katalysatoren so eingestellt wird, daß der Katalysator der zweiten Schicht eine größere Aktivmassenmenge und weniger Alkalimetall als Dotierstoff enthält.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivität der einzelnen Katalysatoren so eingestellt wird, daß der Katalysator der zweiten Schicht die gleiche Aktivmassenmenge und mehr Alkalimetall als Dotierstoff als der aktivste Katalysator enthält.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator (a) einen Aktivmassengehalt von 6 bis 8 Gew.-% aufweist, enthaltend 4 bis 8 Gew.-% V_2O_5 und 0,3 bis 0,5 Gew.-% Cs (berechnet als Cs), der Katalysator (b) einen Aktivmassengehalt von 8 bis 12 Gew.-% aufweist, enthaltend 0,2 bis 0,5 Gew.-% Cs und daß der Katalysator (c) einen Aktivmassengehalt von 8 bis 12 Gew.-% aufweist, enthaltend 0 bis 0,3 Gew.-% Cs.
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator (a) einen Aktivmassengehalt von 7 bis 8 Gew.-% aufweist, enthaltend 6 bis 8 Gew.-% V_2O_5 und 0,3 bis 0,4 Gew.-% Cs, der Katalysator (b) einen Aktivmassengehalt von 9 bis 11 Gew.-% aufweist, enthaltend 0,2 bis 0,4 Gew.-% Cs und daß der Katalysator (c) einen Aktivmassengehalt von 9 bis 11 Gew.-% aufweist, enthaltend 0,05 bis 0,2 Gew.-% Cs.
- 35 40 45

N 1005 99

Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid bei dem die katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin über mindestens 3 Schichten von Katalysatoren zunehmender Aktivität erfolgt und wobei die Zunahme
10 der Aktivität der Schichten in bestimmter Weise bewirkt wird.

Bekanntermaßen wird eine Vielzahl von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden technisch durch die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, den
15 Xylenen, Naphthalin, Toluol oder Durol in Festbettreaktoren, vorzugsweise Rohrbündelreaktoren, hergestellt. Dabei werden beispielsweise Benzoessäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Pyromellithsäureanhydrid gewonnen. Dazu wird im allgemeinen ein Gemisch aus einem
20 molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, beispielsweise Luft und das zu oxidierende Ausgangsmaterial durch eine Vielzahl in einem Reaktor angeordneter Rohre geleitet, in denen sich eine Schüttung mindestens eines Katalysators befindet. Zur Temperaturregelung sind die Rohre von einem Wärmeträgermedium, beispielsweise einer
25 Salzschnmelze, umgeben. Trotz dieser Thermostatisierung kann es in der Katalysatorschüttung zur Ausbildung sogenannter "Heißer Flecken" (hot spots) kommen, in denen eine höhere Temperatur herrscht als im übrigen Teil der Katalysatorschüttung. Diese "hot spots" geben Anlaß zu Nebenreaktionen, wie der Total-
30 verbrennung des Ausgangsmaterials oder führen zur Bildung unerwünschter, vom Reaktionsprodukt nicht oder nur mit viel Aufwand abtrennbarer Nebenprodukte, beispielsweise zur Bildung von Phthalid oder Benzoessäure bei der Herstellung von Phthalsäureanhydrid (PSA) aus o-Xylol. Des weiteren verhindert die
35 Ausbildung eines ausgeprägten hot spots eine schnelle Hochfahrphase, da ab einer bestimmten hot spot-Temperatur der Katalysator irreversibel geschädigt werden kann, so daß die Beladungserhöhung nur in kleinen Schritten durchführbar ist und sehr sorgfältig kontrolliert werden muß (im weiteren als "Hochfahrphase"
40 bezeichnet).

Zur Abschwächung dieser "hot spots" wurde in der Technik dazu übergegangen, unterschiedlich aktive Katalysatoren schichtweise in der Katalysatorschüttung anzuordnen, wobei in der Regel der
45 weniger aktive Katalysator so im Festbett angeordnet ist, daß das Reaktionsgasgemisch mit ihm als erstes in Kontakt kommt, d.h. er liegt in der Schüttung zum Gaseintritt hin, wohingegen sich der

- aktivere Katalysator zum Gasaustritt aus der Katalysatorschüttung hin befindet (DE-OS 2546268, EP 286 448, DE 2948163, EP 163 231). Die unterschiedlich aktiven Katalysatoren in der Katalysatorschüttung können bei der gleichen Temperatur dem Reaktionsgas
- 5 ausgesetzt werden, es können die beiden Schichten aus unterschiedlich aktiven Katalysatoren aber auch auf unterschiedliche Reaktionstemperaturen thermostatisiert mit dem Reaktionsgas in Kontakt gebracht werden (DE-OS 2830765). Nach EP 163 231 können mehrere der genannten Maßnahmen zur Einstellung der beschriebenen
- 10 Aktivitätsstrukturierung gleichzeitig angewendet werden. Aus WO 98/00778 ist bekannt, daß der Zusatz temporärer Aktivitätsdämpfungsmittel zu einer Verkürzung der Hochfahrphase führen kann. Des weiteren wird in EP 676 400 durch Mehrfachstrukturierung bei der Umsetzung von Tetraalkylbenzolen zu Pyromellith-
- 15 säureanhydrid ein positiver Effekt bzgl. Ausbeute und Produktreinheit festgestellt, wenn man die Aktivitätsstrukturierung so vornimmt, daß die Katalysatoraktivität in Strömungsrichtung des Gases zunächst zu- und anschließend wieder abnimmt. Schließlich wird in EP 99 431 bei der Umsetzung von Butan zu Maleinsäure-
- 20 anhydrid beschrieben, daß durch eine Aktivitätsstrukturierung des Katalysatorbettes ein positiver Effekt bzgl. der Produktivität dann vorliegt, wenn die Katalysatoraktivität in Strömungsrichtung des Gases stufenweise (bzw. im Idealfall kontinuierlich) zunimmt, wobei die Aktivitätsstrukturierung durch eine Vielzahl unter-
- 25 schiedlicher Methoden erreicht werden kann, bevorzugt durch Verdünnung mittels Inertmaterial. Durch die stufenweise Aktivitätszunahme kann eine homogenere Verteilung der freiwerdenden Energie der exothermen Reaktion erreicht werden, so daß größere Mengen MSA hergestellt werden können. Da die Reaktion unter Teilumsatz
- 30 durchgeführt wird, ist die Art und Weise, wie die Aktivitätsstrukturierung erreicht wird, nahezu beliebig. Diese Lehre ist nicht auf die PSA-Herstellung mittels o-Xylol- und/oder Naphthali-oxidation übertragbar, da wie bekannt nur dann ein Phthalsäureanhydrid guter Qualität erhalten wird, wenn die Reaktion unter
- 35 Vollumsatz (d.h. > 99,9 % Umsatz bzgl. des eingesetzten Eduktes) ausgeführt wird, um Verunreinigungen an störenden farbgebenden Komponenten wie Phthalid bzw. Naphthochion zu minimieren und um Verunreinigungen des Abgases durch Rest-Xylol bzw. Rest-Naphthalin zu vermeiden.
- 40
- Trotz der vorgenannten Verbesserungsvorschläge sind lange Hochfahrzeiten von 2-8 Wochen oder länger bisher erforderlich. "Hochfahrzeit" beschreibt die Zeit, die notwendig ist, um den Katalysator auf die gewünschte Endbeladung, nach gängigem Stand
- 45 der Technik 80 g o-Xylol/Nm³-Luft oder höher, d.h. die Oxidation zum stationären Zustand zu bringen, ohne den Katalysator irreversibel zu schädigen. Hierbei ist vor allem darauf zu

achten, daß der Hot-Spot einen gewissen kritischen Wert nicht überschreitet (d.i. üblicherweise 450-480°C), da sonst die PSA-Selektivität, die PSA-Produktqualität sowie die Lebensdauer des Katalysators stark beeinträchtigt werden.

5

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid vorzuschlagen, bei dem es durch Auswahlkombination von bestimmter Katalysatorschichtung gelingt, alle gewünschten Parameter wie kurze Hochfahrzeit, hohe Ausbeute und

10 geringe Bildung von Nebenprodukten sowie gute Produktqualität d.h. geringeren Phthalidgehalt, zu vereinen.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische

- 15 Gasphasenoxidation von Xylol und/oder Naphthalin mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Festbett, bei erhöhter Temperatur und mittels mindestens drei in Schichten übereinander angeordneter Schalenkatalysatoren, auf deren Kern aus Trägermaterial eine Schicht aus katalytisch aktiven Metall-
- 20 oxiden schalenförmig aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoraktivität von Schicht zu Schicht von der Gas-eintrittsseite zur Gasaustrittsseite ansteigt, wobei die Aktivität der Katalysatoren der einzelnen Schichten so eingestellt wird, daß der am geringsten aktiven Katalysator eine geringere Aktiv-
- 25 massenmenge und gegebenenfalls zusätzlich mehr Alkalimetall, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kalium, Rubidium und vorzugsweise Cäsium, als Dotierung als der Katalysator der nächsten Schicht aufweist und der darauf folgende noch aktivere Katalysator die gleiche Aktivmassenmenge und noch weniger Alkali-
- 30 metall als Dotierung oder eine größere Aktivmassenmenge und gegebenenfalls weniger Alkalimetall als Dotierung als der Katalysator der zweiten Schicht aufweist, mit der Maßgabe, daß

- a) der am geringsten aktive Katalysator auf nicht porösem
- 35 Trägermaterial 5 bis 9 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 3 bis 8 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 0,35 Gew.-% Sb_2O_3 , 0 bis 0,3 Gew.-% P, 0,1 bis 0,5 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) vorzugsweise Cäsium in Mengen von 0,25 bis 0,5 Gew.-% und als Rest TiO_2 in Anatas-
- 40 form mit einer BET-Oberfläche von 18 bis 22 m^2/g .
- b) der nächst aktivere Katalysator bei sonst gleicher Zusammensetzung wie Katalysator (a) einen um 1 bis 5 Gew.-% (absolut) höheren Aktivmassengehalt hat und der Alkaligehalt um 0 bis
- 45 0,25 Gew.-% (absolut) geringer ist und

- c) der aktivste Katalysator bei sonst gleicher Zusammensetzung wie (a) einen um 1 bis 5 Gew.-% (absolut) höheren Aktivmassengehalt als für (a) und der Alkaligehalt um 0,15 bis 0,4 Gew.-% (absolut) geringer ist.

5

- Demgemäß hat der Katalysator der Schicht (a) immer eine geringere Menge Aktivmasse (und gegebenenfalls zusätzlich einen die Aktivität mindernden Zusatz von Alkali, insbesondere Cäsium) als der folgende Katalysator (b), der wiederum eine geringere oder
- 10 die gleiche Menge Aktivmasse wie der darauffolgende Katalysator (c) haben kann, wobei im Falle der gleichen Menge Aktivmasse der Alkaligehalt größer als der des Katalysators (c) sein muß. Unter der Maßgabe dieser Bedingungen weist der Katalysator (a) nach einer bevorzugten Ausführungsform einen Aktivmassengehalt von
- 15 6 bis 8 Gew.-% auf, enthaltend 4 bis 8 Gew.-% V_2O_5 und 0,3 bis 0,5 Gew.-% Cs (berechnet als Cs), der Katalysator (b) einen Aktivmassengehalt von 8 bis 12 Gew.-%, enthaltend 0,2 bis 0,5 Gew.-% Cs und der Katalysator (c) einen Aktivmassengehalt von 8 bis 12 Gew.-%, enthaltend 0 bis 0,3 Gew.-% Cs. Nach der
- 20 besonders bevorzugten Arbeitsweise hat der Katalysator (a) einen Aktivmassengehalt von 7 bis 8 Gew.-%, enthaltend 6 bis 8 Gew.-% V_2O_5 und 0,3 bis 0,4 Gew.-% Cs, der Katalysator (b) einen Aktivmassengehalt von 9 bis 11 Gew.-%, enthaltend 0,2 bis 0,4 Gew.-% Cs und der Katalysator (c) einen Aktivmassengehalt von 9 bis
- 25 11 Gew.-%, enthaltend 0,05 bis 0,2 Gew.-% Cs (jeweils berechnet als Cs).

- Anstelle von gegeneinander abgegrenzter Schichten der verschiedenen Katalysatoren kann auch ein quasi-kontinuierlicher
- 30 Übergang der Schichten und ein quasi-gleichmässiger Anstieg der Aktivität dadurch bewirkt werden, daß man beim Übergang von einer Schicht zur nächsten Schicht eine Zone mit einer Vermischung der aufeinander folgenden Katalysatoren vornimmt.

- 35 Die für die verschiedenen Schichten verwendeten Katalysatoren (a), (b) und (c) sind an sich bekannt und deren Herstellung und Zusammensetzung ist vielfach beschrieben. Kurz dargestellt sind diese Katalysatoren in der Regel sogenannte Schalenkatalysator, bei denen die katalytisch aktive Masse schalenförmig auf einem im
- 40 allgemeinen unter den Reaktionsbedingungen inerten Trägermaterial, wie Quarz (SiO_2), Porzellan, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Siliciumcarbid, Rutil, Tonerde (Al_2O_3), Aluminiumsilikat, Magnesiumsilikat (Steatit), Zirkoniumsilikat oder Cersilikat oder Mischungen dieser Trägermaterialien aufgebracht ist. Als kataly-
- 45 tisch aktiver Bestandteil der katalytisch aktiven Masse dieser Schalenkatalysatoren dient im allgemeinen neben Titandioxid in Form seiner Anatasmodifikation Vanadumpentoxid. Des weiteren

können in der katalytisch aktiven Masse in geringen Mengen eine Vielzahl anderer oxidischer Verbindungen enthalten sein, die als Promotoren die Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflussen, beispielsweise in dem sie seine Aktivität absenken oder
5 erhöhen. Als solche Promotoren seien beispielhaft die Alkali-metalloxide, insbesondere Lithium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsiumoxid, Thallium(I)oxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Eisenoxid, Nickeloxid, Kobaltoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Silberoxid, Kupferoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, Iridiumoxid,
10 Tantaloxid, Nioboxid, Arsenoxid, Antimonoxid, Ceroxid und Phosphorpentoxid genannt. Als die Aktivität vermindern und die Selektivität erhöhender Promotor wirken z.B. die Alkalimetall-oxide, wohingegen oxidische Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphorpentoxid die Aktivität des Katalysators erhöhen, aber
15 dessen Selektivität vermindern.

Zur Herstellung derartiger Schalenkatalysatoren wird nach den Verfahren von DE-A 1642938 und DE-A 1769998 eine wäßrige und/oder ein organisches Lösungsmittel enthaltende Lösung oder Suspension
20 der Aktivmassenbestandteile und/oder deren Vorläuferverbindungen, welche im folgenden als "Maische" bezeichnet wird, auf das Trägermaterial in einer beheizten Dragiertrommel bei erhöhter Temperatur aufgesprüht, bis der gewünschte Aktivmassenanteil am Katalysatorgesamtgewicht erreicht ist. Nach DE 2106796 läßt sich
25 die Beschichtung auch in Wirbelbeschichtern durchführen, wie sie z.B. in DE 1280756 angegeben sind. Beim Aufsprühen in der Dragiertrommel sowie beim Beschichten im Wirbelbett treten allerdings hohe Verlust auf, da erhebliche Menge der Maische vernebelt bzw. durch Abrasion Teile der bereits aufbeschichteten Aktivmasse
30 wieder abgerieben und durch das Abgas ausgetragen werden. Da der Aktivmasseanteil am Gesamtkatalysator im allgemeinen nur eine geringe Abweichung vom Sollwert haben soll, da durch die Menge der aufgetragenen Aktivmasse und damit die Schichtdicke der Schale Aktivität und Selektivität des Katalysators stark
35 beeinflußt werden, muß der Katalysator bei den geschilderten Herstellungsweisen häufig zur Bestimmung der aufgetragenen Aktivmassenmenge abgekühlt, aus der Dragiertrommel bzw. der Wirbelschicht entnommen und nachgewogen werden. Wird zuviel Aktivmasse auf dem Katalysatorträger abgeschieden, ist im allgemeinen eine
40 nachträgliche, schonende Entfernung der zu viel aufgetragenen Aktivmasse ohne Beeinträchtigung der Festigkeit der Schale, insbesondere ohne Rißbildung in der Katalysatorschale, nicht möglich.

45 Um diese Problem abzumildern, wurde in der Technik dazu übergegangen, der Maische organische Binder, bevorzugt Copolymere, vorteilhaft in Form einer wäßrigen Dispersion, von Vinylacetat/

Vinyllaurat, Vinylacetat/Acrylat, Styrol/Acrylat, Vinylacetat/Maleat sowie Vinylacetat/Ethylen zuzusetzen, wobei Bindermengen von 10 - 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Maische, eingesetzt wurden (EP 744214). Wird die Maische ohne organische Bindemittel auf den Träger aufgetragen, so sind Beschichtungstemperaturen über 150°C von Vorteil. Bei Zusatz der oben angegebenen Bindemittel liegen die brauchbaren Beschichtungstemperaturen je nach verwendetem Bindemittel zwischen 50 und 450°C (DE 2106796). Die aufgetragenen Bindemittel brennen nach dem Einfüllen des

10 Katalysators in den Reaktor und Inbetriebnahme des Reaktors innerhalb kurzer Zeit aus. Der Binderzusatz hat zudem den Vorteil, daß die Aktivmasse gut auf dem Träger haftet, so daß Transport und Einfüllen des Katalysators erleichtert werden.

- 15 Weitere geeignete Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden sind in WO 98-00778 bzw. EP-A 714700 beschrieben. Die katalytisch aktive Metalloxide enthaltende Schicht wird in der
- 20 Form auf ein Trägermaterial aufgebracht, daß aus einer Lösung und/oder einer Suspension der katalytisch aktiven Metalloxide und/oder deren Vorläuferverbindungen, gegebenenfalls in Anwesenheit von Hilfsmitteln für die Katalysatorherstellung zunächst ein Pulver hergestellt wird, das anschließend für die Katalysator-
- 25 herstellung auf dem Träger, gegebenenfalls nach Konditionierung, sowie gegebenenfalls nach Wärmebehandlung zur Erzeugung der katalytisch aktiven Metalloxide schalenförmig aufgebracht und der auf diese Weise beschichtete Träger einer Wärmebehandlung zur
- 30 lung zur Entfernung flüchtiger Bestandteile unterzogen wird.

- Die Bedingungen des Verfahrens zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus O-Xylol und/oder Naphthalin sind gleichermassen literaturbekannt. Insbesondere wird auf eine zusammenfassende
- 35 Darstellung in K. Towae, W. Enke, R. Jäckh, N. Bhargana "Phtalic Acid and Derivatives" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A. 20, 1992, 181 verwiesen und hiermit Bezug genommen. Abweichend von dem aus der Literaturstelle Bekannten gelingt es mit dem vorliegenden Verfahren, die "Hochfahrzeiten"
- 40 d.h. die bis zum Erreichen des stationären Zustands erforderlichen Zeiten, auf in der Regel 5 bis 20 Tage zu verkürzen. Ansonsten gelten für den stationären Betriebszustand der Oxidation die an sich bekannten Randbedingungen.

- 45 Dazu werden zunächst die Katalysatoren in die Reaktionsrohre des Reaktors, die von außen auf die Reaktionstemperatur, beispielsweise mittels Salzschnmelzen thermostatisiert sind, gefüllt. Über

7 1005 99

die so bereitete Katalysatorschüttung wird das Reaktionsgas bei Temperaturen von im allgemeinen 300 bis 450°C, vorzugsweise 320 bis 420°C und besonders bevorzugt von 340 bis 400°C und bei einem Überdruck von im allgemeinen 0,1 bis 2,5 bar, vorzugsweise von 5 0,3 bis 1,5 bar mit einer Raumgeschwindigkeit von im allgemeinen 750 bis 5000 h⁻¹ geleitet.

- Das dem Katalysator zugeführte Reaktionsgas wird im allgemeinen durch Vermischen von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden
- 10 Gas, das außer Sauerstoff noch geeignete Reaktionsmoderatoren und/oder Verdünnungsmittel, wie Dampf, Kohlendioxid und/oder Stickstoff, enthalten kann, mit dem zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoff erzeugt, wobei das molekularen Sauerstoff enthaltende Gas im allgemeinen 1 bis 100 mol-%, vorzugsweise
- 15 2 bis 50 mol-% und besonders bevorzugt 10 bis 30 mol-% Sauerstoff, 0 bis 30 mol-%, vorzugsweise 0 bis 10 mol-% Wasserdampf sowie 0 bis 50 mol-%, vorzugsweise 0 bis 1 mol-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff, enthalten kann. Zur Erzeugung des Reaktionsgases wird das molekularen Sauerstoff enthaltende Gas im
- 20 allgemeinen mit 30 g bis 150 g je Nm³ Gas des zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoffs beschickt.

Beispiel 1: Herstellung des Katalysators I(a)

- 25 700 g Steatit (Magnesiumsilikat) Ringe mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurden in einer Dragiertrommel auf 210°C erhitzt und mit einer Suspension aus 400,0 g Anatas (Analyse: neben TiO₂ 0,18 % S; 0,08 % P; 0,24 % Nb; 0,01 % Na; 0,01 % K; 0,004 % Zr; 0,004 % Pb)
- 30 mit einer BET-Oberfläche von 21 m²/g, 57,6 g Vanadyloxalat, 14,4 g Antimontrioxid, 3,3 g Ammoniumhydrogenphosphat, 2,60 g Cäsiumsulfat, 618 g Wasser und 128 g Formamid besprüht, bis das Gewicht der aufgetragenen Schicht 7,1 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators betrug. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch
- 35 aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 7,5 Gew.-% Vanadium (berechnet als V₂O₅), 3,2 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb₂O₃), 0,40 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 88,75 Gew.-% Titandioxid.

40 Beispiel 2: Herstellung des Katalysators II (a)

- 700 Steatit (Magnesiumsilikat) Ringe mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurde in einer Dragiertrommel auf 210°C erhitzt und mit
- 45 einer Suspension aus 400,0 g Anatas mit einer BET-Oberfläche von 21 m²/g, 57,6 g Vanadyloxalat, 14,4 g Antimontrioxid, 3,3 g Ammoniumhydrogenphosphat, 2,28 Cäsiumsulfat, 618 g Wasser und



128 g Formid besprüht, bis das Gewicht der aufgetragenen Schicht 7,5 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators betrug. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, bestand aus 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 7,5 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 3,2 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb_2O_3), 0,35 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 88,8 Gew.-% Titandioxid.

Beispiel 3: Herstellung des Katalysators III

10

700 Steatit (Magnesiumsilikat) Ringe mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurde in einer Dragiertrommel auf 210°C erhitzt und mit einer Suspension aus 400,0 g Anatas mit einer BET-Oberfläche von

15 21 m²/g, 57,6 g Vanadyloxalat, 14,4 Antimontrioxid, 3,3 g Ammoniumhydrogenphosphat, 2,28 Cäsiumsulfat, 618 g Wasser und 128 g Formid besprüht, bis das Gewicht der aufgetragenen Schicht 6,8 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators betrug. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die

20 Katalysatorschale, bestand aus 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 7,5 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 3,2 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb_2O_3), 0,35 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 88,8 Gew.-% Titandioxid.

25 Beispiel 4: Herstellung des Katalysators IV (b)

700 Steatit (Magnesiumsilikat) Ringe mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurde in einer Dragiertrommel auf 210°C erhitzt und mit

30 einer Suspension aus 400,0 g Anatas mit einer BET-Oberfläche von 21 m²/g, 57,6 g Vanadyloxalat, 14,4 Antimontrioxid, 3,3 g Amoniumhydrogenphosphat, 2,28 Cäsiumsulfat, 618 g Wasser und 128 g Formid besprüht, bis das Gewicht der aufgetragenen Schicht 10,5 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators betrug. Die auf

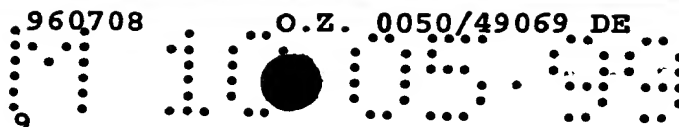
35 diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, bestand aus 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 7,5 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 3,2 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb_2O_3), 0,40 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 88,75 Gew.-% Titandioxid.

40

Beispiel 5: Herstellung des Katalysators V (b)

700 Steatit (Magnesiumsilikat) Ringe mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von

45 1,5 mm wurde in einer Dragiertrommel auf 210°C erhitzt und mit einer Suspension aus 400,0 g Anatas mit einer BET-Oberfläche von 21 m²/g, 57,6 g Vanadyloxalat, 14,4 Antimontrioxid, 3,3 g Amonium-



hydrogenphosphat, 2,28 Cäsiumsulfat, 618 g Wasser und 128 g Formid besprüht, bis das Gewicht der aufgetragenen Schicht 10,1 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators betrug. Die auf diese Weise aufgebraachte katalytisch aktive Masse, also die

5 Katalysatorschale, bestand aus 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 7,5 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 3,2 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb_2O_3), 0,35 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 88,8 Gew.-% Titandioxid.

10 Beispiel 6: Herstellung des Katalysator VI

700 Steatit (Magnesiumsilikat) Ringe mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurde in einer Dragiertrommel auf 210°C erhitzt und mit

15 einer Suspension aus 400,0 g Anatas mit einer BET-Oberfläche von 21 m²/g, 57,6 g Vanadyloxalat, 14,4 Antimontrioxid, 3,3 g Amoniumhydrogenphosphat, 2,28 Cäsiumsulfat, 618 g Wasser und 128 g Formid besprüht, bis das Gewicht der aufgetragenen Schicht 10,6 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators betrug. Die auf

20 diese Weise aufgebraachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, bestand aus 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 7,5 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 3,2 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb_2O_3), 0,30 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 88,85 Gew.-% Titandioxid.

25

Beispiel 7: Herstellung des Katalysators VII (c)

700 Steatit (Magnesiumsilikat) Ringe mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurde in einer Dragiertrommel auf 210°C erhitzt und mit

30 einer Suspension aus 400,0 g Anatas mit einer BET-Oberfläche von 21 m²/g, 57,6 g Vanadyloxalat, 14,4 Antimontrioxid, 3,3 g Amoniumhydrogenphosphat, 2,28 Cäsiumsulfat, 618 g Wasser und 128 g Formid besprüht, bis das Gewicht der aufgetragenen Schicht 10,5 %

35 des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators betrug. Die auf diese Weise aufgebraachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, bestand aus 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 7,5 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 3,2 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb_2O_3), 0,10 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und

40 89,05 Gew.-% Titandioxid.

Beispiel 8: Herstellung von PSA bei Beladung bis 85 g o-Xylol/nm³-Luft (erfindungsgemäß)

45 1,00 m des Katalysators I(a) , 0,60 m des Katalysators IV (b) und 1,30 m des Katalysators VII (c) wurden in ein 3,85 m langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 25 mm eingefüllt. Das

Eisenrohr war zur Temperaturregelung von einer Salzschnmelze umgeben, eine 4 mm Thermohülse mit eingebautem Zugelement diente der Katalysatortemperaturmessung. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 4,0 Nm³-Luft mit Beladungen an 98,5 Gew.-%igem o-Xylol von 0 bis 85 g/nm³ geleitet. dabei wurden bei 50-85 o-Xylol/nm³ Luft die in Tabelle 1 und Schema 1 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten (Ausbeute bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent, bezogen auf 100%iges o-Xylol; Hochfahrzeit bedeutet die zur Beladungserhöhung von 0 auf 80 g/nm³ benötigten Tage). Schema 1 zeigt darüber hinaus das sich ausbildende Temperaturprofil bei 80g-Beladung.

Beispiel 9: Herstellung von PSA bei Beladungen bis 85 g o-Xylol/Nm³-Luft (erfindungsgemäß)

15

Man verfährt wie im Beispiel 8 beschrieben, mit dem Unterschied, daß als Katalysatoren II(a), V (b) und VII (c) eingesetzt werden.

Beispiel 10: Herstellung von PSA bei Beladungen bis 85 g o-Xylol/20 Nm³-Luft (Vergleich)

1,60 m des Katalysators IV (b) und 1,30 m des Katalysators VII (c) wurden in ein 3,85 m langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 25 mm eingefüllt. Das Eisenrohr war zur Temperaturregelung von einer Salzschnmelze umgeben, eine 4 mm Thermohülse mit eingebautem Zugelement diente der Katalysatortemperaturmessung. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 4,0 Nm³-Luft mit Beladungen an 98,5 Gew.-%igem o-Xylol von 0 aussteigend bis etwa 85 g/Nm³-Luft geleitet. Dabei wurden bei 50-85 g o-Xylol/Nm³ Luft die in Tabelle 1 und Schema 2 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten (Ausbeute bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent, bezogen auf 100 %iges o-Xylol, Hochfahrzeit bedeutet die zur Beladungserhöhung von 0 auf 80g/nm³ benötigten Tage). Schema 2 zeigt darüber hinaus das sich ausbildende Temperaturprofil bei 80 g-Beladung.

Beispiel 11: Herstellung von PSA bei Beladungen bis 85g o-Xylol/nm³-Luft (Vergleich)

2,10 m des Katalysators Ia und 0,80 m des Katalysators VII (c) wurden in ein 3,85m langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 25 mm eingefüllt. Das Eisenrohr war zur Temperaturregelung von einer Salzschnmelze umgeben, eine 4mm Thermohülse mit eingebautem Zugelement diente der Katalysatortemperaturmessung. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 4,0Nm³-Luft mit Beladungen an 98,5 Gew.-%igem o-Xylol von 0 ansteigend bis etwa 85g/Nm³-Luft geleitet. Dabei wurden bei 50-85g o-Xylol/Nm³ Luft

die in Tabelle 1 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten (Ausbeute bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent, bezogen auf 100 %iges o-Xylol; Hochfahrzeit bedeutet die zur Beladungserhöhung von 0 auf 80 g/Nm³ benötigten Tage.

5

Beispiel 12: Herstellung von PSA bei Beladungen bis 85g o-Xylol/Nm³-Luft (Vergleich)

- 2,10 m eines Katalysators, bestehend aus einem Gemisch aus
- 10 75 Gew.-% des Katalysator IV (b) 25 Gew.-% Steatit (Magnesiumsilikat)-Ringen (mit einem äußeren Durchmesser von 8mm, einer Länge von 6mm und einer Wandstärke von 1,5mm) und 0,80m des Katalysators VII 8c) wurden in ein 3,85 m langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 25 mm eingefüllt. Das Eisenrohr war zur
- 15 Temperaturregelung von einer Salzschnmelze umgeben, eine 4 mm Thermohülse mit eingebauten Zügelement diente der Katalysatortemperaturmessung. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 4,0Nm³-Luft mit Beladungen an 98,5 Gew.-% o-Xylol von 0 bis 85 g/Nm³-Luft geleitet. Dabei wurden bei 50-85 g o-Xylol/Nm³ Luft
- 20 die in Tabelle 1 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten (Ausbeute bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent, bezogen auf 100 %iges o-Xylol; Hochfahrzeit bedeutet die zur Beladungserhöhung von 0 auf 80 g/Nm³ benötigten Tage.

- 25 Beispiel 13: Herstellung von PSA bei Beladungen bis 85g o-Xylol/Nm³-Luft (Vergleich)

Man verfährt wie unter 8 beschrieben, mit dem Unterschied, daß als Katalysator III, VI und VII (c) eingesetzt werden.

30

35

40

45

Tabelle 1:

5	Beispiel: Katalysator- kombination	Salzbad- temperatur (°C)	Hochfahr- zeit	durch- schnitt- liche PSA- Ausbeute während 30d (Gew.-%)	durch- schnittli- cher phtha- lidgehalt im Roh-PSA während 30d (Mol-%)
10	8: I(a), IV (b), VII (c)	380-370	7	111,5	0,10-0,19
	9: II(a), V(b), VII (c)	370-366	10	113	0,15-0,25
15	10: Ver- gleich IV(b)/VII(c)	365-355	32	112,5	0,05-0,22
	11: Ver- gleich I(a)/VII(c)	380-370	10	113	0,37-0,58
20	12: Ver- gleich IV(b) + Steatit/VII (c)	375-365	11	113	0,33-0,55
25	13: Ver- gleich III/ VI/VIIc	380-370	Beladung kann auch über einen längeren Zeitraum nicht auf Werte über 40g o-Xy- lol/Nm ³ -Luft erhöht werden	(siehe Hochfahr- zeit)	(siehe Hochfahr- zeit)
30					

35 Beispiel 14: Herstellung von PSA bei Beladungen bis 105g o-Xy-
lol/Nm³-Luft (erfindungsgemäß)

Man verfährt wie unter Beispiel 8 beschrieben, mit dem
Unterschied, daß durch das Rohr stündlich von oben nach unten
40 4,0Nm³-Luft mit Beladungen an 98,5 Gew.-%igem o-Xylol von 85 bis
etwa 105/Nm³-Luft geleitet werden. Dabei wurden bei 95-105g o-Xy-
lol/Nm³ Luft die in Tabelle 2 und Schema 3 zusammengefaßten Ergeb-
nisse erhalten (Ausbeute bedeutet das erhaltene PSA in Gewichts-
prozent, bezogen auf 100%iges o-Xylol; Lasterhöhungszeit bedeutet
45 die zur Beladungserhöhung von 80 auf 105g/Nm³ benötigten Tage).

Schema 3 zeigt darüber hinaus das sich ausbildende Temperaturprofil bei 105g-Beladung.

Beispiel 15: Herstellung von PSA bei Beladung bis 105g o-Xylol/Nm³-Luft (erfindungsgemäß)

Man verfährt wie unter Beispiel 9 beschrieben, mit dem Unterschied, daß durch das Rohr stündlich von oben nach unten 4,0Nm³-Luft mit Beladungen an 98,5Gew.-%igem o-Xylol von 85 bis etwa 105g/Nm³-Luft geleitet werden. Dabei wurden bei 95-105g o-Xylol/Nm³ die in Tabelle 2 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten (Ausbeute bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent, bezogen auf 100%iges o-Xylol; Lasterhöhungszeit bedeutet die zur Beladungserhöhung von 80 auf 105g/Nm³ benötigten Tage).

15

Beispiel 16: Herstellung von PSA bei Beladungen bis 105g o-Xylol/nm³-Luft (Vergleich)

Man verfährt wie unter Beispiel 11 beschrieben, mit dem Unterschied, daß durch das Rohr stündlich von oben nach unten 4,0Nm³-Luft mit Beladungen an 98,5 Gew.-%igem o-Xylol von 85 auf etwa 105g/Nm³-Luft geleitet wird. Dabei wurden bei 95-105 g o-Xylol/Nm³ Luft die in Tabelle 2 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten (Ausbeute bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent, bezogen auf 100%iges o-Xylol; Lasterhöhungszeit bedeutet die zur Beladungserhöhung von 80 auf 105g/Nm³ benötigten Tage).

Beispiel 17: Herstellung von PSA bei Beladungen bis 105g o-Xylol/Nm³-Luft (Vergleich)

30

Man verfährt wie unter Beispiel 12 beschrieben, mit dem Unterschied, daß durch das Rohr stündlich von oben nach unten 4,0Nm³-Luft mit Beladungen an 98,5 Gew.-%igem o-Xylol von 85 bis etwa 105/Nm-Luft geleitet wird. Dabei wurden bei 95-105g o-Xylol/Nm³ Luft die in Tabelle 2 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten (Ausbeute bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent, bezogen auf 100%iges o-Xylol; Lasterhöhungszeit bedeutet die zur Beladungserhöhung von 80 auf 105g/Nm³ benötigten Tage).

40

45

5

10

15

20

25

30

35

40

Beispiel: Katalysator- kombination	Salzbad- temperatur	Lasterhö- hungszeit	durch- schnitt- liche PSA- Ausbeute während 30d (Gew.-%)	durch- schnitt- liche Phthalidge- halt im Roh-PSA während 30d (Mol-%)
14: I(a)/IV(b)/ VII(c)	375	13	110	0,14-0,19
15: II(a), V(b), VII (c)	366	15	111,5	0,14-0,24
16: Ver- gleich IV (b)/VII (c)	356-353	Beladung kann auch über länge- ren Zeit- raum nicht auf Werte über 90g o- Xy- lol/Nm ³ -Luft erhöht werden	(siehe La- sterhö- hungszeit)	(siehe La- sterhö- hungszeit)
17: Ver- gleich I(a)/VII(c)	370-366	Beladung könnte zwar auf die ge- wünschte 105g o-Xy- lol/Nm ³ -Luft erhöht wer- den; ab Be- ladungswert- ten von 90g/Nm ³ wer- den aber neben hohen Phthalid- werten si- gnifikante Xylolmengen von 0,1-0,2% im Abgas beobachtet	(siehe Lasterhö- hungszeit)	(siehe Lasterhö- hungszeit)

45

Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid

Zusammenfassung

5

Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Gasphasenoxidation von Xylol und/oder Naphthalin mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Festbett, bei erhöhter Temperatur und mittels mindestens drei in Schichten

- 10 übereinander angeordneter Schalenkatalysatoren, auf deren Kern aus Trägermaterial eine Schicht aus katalytisch aktiven Metalloxiden schalenförmig aufgebracht ist, wobei die Katalysatoraktivität von Schicht zu Schicht von der Gaseintrittsseite zur Gasaustrittsseite ansteigt, wobei die Aktivität der Katalysatoren
- 15 der einzelnen Schichten so eingestellt wird, daß der am geringsten aktive Katalysator eine geringere Aktivmassenmenge und gegebenenfalls zusätzlich mehr Alkalimetall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kalium, Rubidium und Cäsium, bevorzugt Cäsium als Dotierung als der Katalysator der nächsten Schicht aufweist und
- 20 der darauf folgende noch aktivere Katalysator die gleiche Aktivmassenmenge und noch weniger Alkalimetall als Dotierung oder eine größere Aktivmassenmenge und gegebenenfalls weniger Alkalimetalls als Dotierung als der Katalysator der zweiten Schicht aufweist, mit der Maßgabe, daß

25

- a) der am geringsten aktive Katalysator auf nicht porösem Trägermaterial 5 bis 9 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 3 bis 8 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 0,35 Gew.-% Sb_2O_3 , 0 bis 0,3 Gew.-% P, 0,1 bis 0,5
- 30 Gew.-% Alkali, (berechnet als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform mit einer BET-Oberfläche von 18 bis 22 m^2/g .

- b) der nächst aktivere Katalysator bei sonst gleicher Zusammensetzung wie Katalysator (a) einen um 1 bis 5 Gew.-% (absolut) höheren Aktivmassengehalt hat und der Alkalimetallgehalt um
- 35 0 bis 0,25 Gew.-% (absolut) geringer ist und

- c) der aktivste Katalysator bei sonst gleicher Zusammensetzung wie (a) einen um 1 bis 5 Gew.-% (absolut) höheren Aktivmassengehalt als für (a) hat und der Alkalimetallgehalt um
- 40 0,15 bis 0,4 Gew.-% (absolut) geringer als für (a) ist.

45